

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017508

International filing date: 25 November 2004 (25.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-423950
Filing date: 22 December 2003 (22.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

01.12.2004

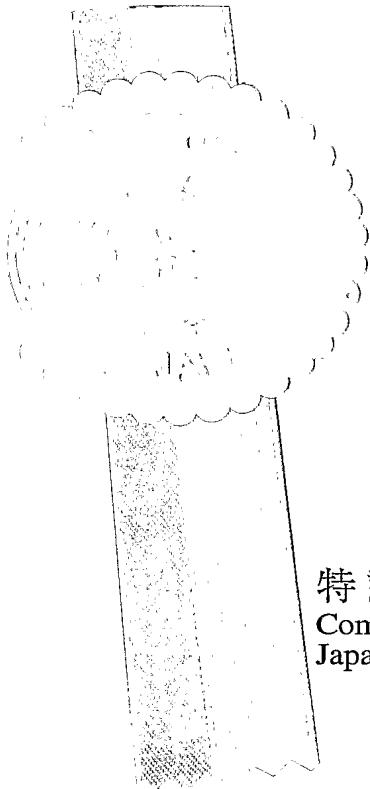
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 2 3 9 5 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 2 3 9 5 0]

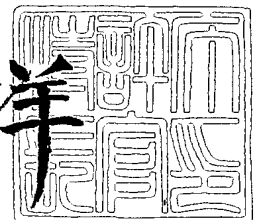
出 願 人 三井化学株式会社
Applicant(s):



特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2 0 0 5 年 1 月 1 4 日

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0002841
【提出日】 平成15年12月22日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 伊 東 祐 一
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 水 田 康 司
【特許出願人】
 【識別番号】 000005887
 【住所又は居所】 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
 【代表者】 中西 宏幸
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005278
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

- (A) 一分子鎖中に少なくとも 1 個のカチオン開環重合性官能基を有する化合物と、
(B) 活性エネルギー線でカルボカチオンを生成しうる化合物と、
(C) カチオン重合開始剤と
を含有することを特徴とするカチオン重合性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記 (B) 活性エネルギー線でカルボカチオンを生成しうる化合物がビニルエーテル基を有する化合物及び／又は、ビニルエーテル基にカルボン酸が付加した構造を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のカチオン重合性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記 (A) のカチオン開環重合性官能基がオキセタニル基であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のカチオン重合性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記 (A) と (B) の合計 100 重量%に対して (B) が 0.01～50.0 重量%の量で含有されていることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のカチオン重合性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記 (C) カチオン重合開始剤がヨードニウム塩系開始剤であり、前記 (A) と (B) との合計 100 重量部に対して (C) が 0.5～10.0 重量部の量で含有されていることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のカチオン重合性樹脂組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】カチオン重合性樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体封止用樹脂、積層板用樹脂、コーティング材、接着剤、インキ、各種シーリング材等に有用な、重合時の反応性に優れたカチオン重合性樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂は、耐熱性、接着性、耐水性、機械的強度及び電気特性等に優れており、半導体封止用樹脂、積層板用樹脂、コーティング材、接着剤、インキ、各種シーリング材等に用いられている。そのエポキシ樹脂を硬化させる方法としては、カチオン重合による光・熱硬化システムが知られている。昨今、エポキシ樹脂の他に分子鎖中にオキセタニル基を有するオキセタン樹脂を用いたカチオン重合について、広く検討がなされている。オキセタン樹脂には、エポキシ樹脂と比較して以下の特徴を有している。1) 重合の成長反応が速い為、高分子量化・物性に優れている。2) オキセタニル基には変異原性がない為、作業性・安全性に優れている。3) 重合による水酸基の発生が少ない為、電気特性・耐湿性に優れている。以上の特徴のほか、ラジカル重合系と比較して、硬化収縮が低い、皮膚刺激性が低い、酸素阻害を受けない特徴を有している。

【0003】

しかしながら、オキセタン樹脂は、開始反応が遅く、オキセタン樹脂を単独で用いる事は困難であった。三枝らは、工業化学雑誌、66, 474 (1963) の中でエポキシ樹脂をオキセタン樹脂に添加することで、硬化速度が向上することを報告している。また、佐々木は、Radtech 2000, 61 (2000) で、エポキシ基で開始反応を起こし、ついで、オキセタニル基による生長反応を進め、結果として速硬化が実現させた報告をしている。また、青島などは、Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1719-1728, Volume 32, Issue 9で、ビニルエーテルとルイス酸触媒であるハロゲン化アルキルアルミ化合物を用いたカチオン重合系に、環状エーテルとしてテトラヒドロフランを添加するとビニルエーテルがリビング的に重合が進行すると報告している。しかし、同じ環状エーテルでも、オキセタニル基やオキシラン環を有する化合物を添加した場合は、ビニルエーテルの重合が起こらず、ポリマーが得られなかったと報告している。

【特許文献1】特開平07-053711号公報

【特許文献2】特開平07-062082号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、このようなエポキシ基で開始反応を起こし、ついで、オキセタニル基による成長反応を進める系は、光ラジカル重合に比較して、まだ十分な硬化性は得られていない。また、皮膚刺激性を嫌う用途においては、エポキシ樹脂添加により皮膚刺激性が発現してしまう欠点を有している。本発明の目的は、前記問題点、すなわち、光ラジカル重合系と同等な十分な硬化性を発現し、且つ、皮膚刺激性を有するエポキシ樹脂を使用しない、硬化性に優れたカチオン重合性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、カチオン開環重合性化合物の開始反応について鋭意検討した結果、潜在的もしくは、直接カルボカチオンを生成する化合物をカチオン開環重合性化合物の重合系に添加することにより、効率よく、開始反応から生長反応へ移行し、重合活性化が付与される事を見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、(A) 一分子鎖中に少なくとも1個のカチオン開環重合性官能基

を有する化合物と、(B) 活性エネルギー線でカルボカチオンを生成しうる化合物と、(C) カチオン重合開始剤とを含有することを特徴とするカチオン重合性樹脂組成物である。また、前記(B) 活性エネルギー線でカルボカチオンを生成しうる化合物がビニルエーテル基を有する化合物及び／又は、ビニルエーテル基にカルボン酸が付加した構造を有する化合物であることを特徴とするカチオン重合性樹脂組成物である。

【0007】

さらに、前記(A) のカチオン開環重合性官能基がオキセタニル基であることを特徴とするカチオン重合性樹脂組成物である。また、前記(A) と(B) との合計100重量%に対して(B) が0.01～50.0重量%の量で含有されていることを特徴とするカチオン重合性樹脂組成物である。さらに、前記(C) カチオン重合開始剤がヨードニウム塩系開始剤であり、前記(A) と(B) との合計100重量部に対して(C) が0.5～10.0重量部の量で含有されていることを特徴とするカチオン重合性樹脂組成物である。

【発明の効果】

【0008】

本発明により、カチオン開環重合性化合物の開始反応について、潜在的もしくは直接カルボカチオンを生成する化合物をカチオン開環重合性化合物の重合系に添加することにより、効率よく、開始反応から生長反応へ移行し、重合活性化が付与されることを見出した。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明で用いられる(A) 成分とは、分子鎖中に少なくとも1個のカチオン開環重合性官能基を有する化合物である。具体的にカチオン開環重合性を有する官能基は、環状エーテル、環状サルファイド、環状イミン、環状ジサルファイド、ラクトン、ラクタム、環状ホルマー、環状シロキサン等が挙げられ、好ましくは、オキシニウムイオンが生長種であるオキシラン環及び／又はオキセタン環を有する化合物化合物が挙げられ、更に好ましくは、オキセタニル基を有する化合物である。

【0010】

以下に具体的にオキセタニル基を有する化合物を例示する。オキセタニル基を1個有する化合物の具体例としては、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-(メタ)アリルオキシメチル-3-エチルオキセタン、(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、4-フルオロ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、4-メトキシ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)エチル]フェニルエーテル、イソブトキシメチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、エチルジエチレングリコール(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンタジエン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラヒドロフルフリル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-テトラプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-トリプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシプロピル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ブトキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタクロロフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等が挙げられる。

【0011】

オキシセタニル基を2個有する化合物の具体例としては、1, 4-ビス { [(3-エチル-3-オキシセタニル) メトキシ] メチル } ベンゼン、ビス { [(1-エチル) 3-オキシセタニル] メチル } エーテル、1, 4-ビス [(3-エチル-3-オキシセタニル) メトキシ] ベンゼン、1, 3-ビス [(3-エチル-3-オキシセタニル) メトキシ] ベンゼン、3, 7-ビス (3-オキシセタニル) -5-オキサノナン、1, 4-ビス [(3-エチル-3-オキシセタニルメトキシ) メチル] ベンゼン、1, 2-ビス [(3-エチル-3-オキシセタニルメトキシ) メチル] エタン、1, 2-ビス [(3-エチル-3-オキシセタニルメトキシ) メチル] プロパン、エチレングリコールビス (3-エチル-3-オキシセタニルメチル) エーテル、ジシクロペンテニルビス (3-エチル-3-オキシセタニルメチル) エーテル、トリエチレングリコールビス (3-エチル-3-オキシセタニルメチル) エーテル、テトラエチレングリコールビス (3-エチル-3-オキシセタニルメチル) エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレンビス (3-エチル-3-オキシセタニルメチル) エーテル、1, 4-ビス [(3-エチル-3-オキシセタニルメトキシ) メチル] ブタン、1, 6-ビス [(3-エチル-3-オキシセタニルメトキシ) メチル] ヘキサン、ポリエチレングリコールビス (3-エチル-3-オキシセタニルメチル) エーテル、EO変性ビスフェノールAビス (3-エチル-3-オキシセタニルメチル) エーテル、PO変性ビスフェノールAビス (3-エチル-3-オキシセタニルメチル) エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス (3-エチル-3-オキシセタニルメチル) エーテル、PO変性水添ビスフェノールAビス (3-エチル-3-オキシセタニルメチル) エーテル、EO変性ビスフェノールFビス (3-エチル-3-オキシセタニルメチル) エーテル等が挙げられる。

【0012】

オキシセタニル基を3以上有する化合物の具体例としては、トリメチロールプロパントリス (3-エチル-3-オキシセタニルメチル) エーテル、ペンタエリスリトールトリス (3-エチル-3-オキシセタニルメチル) エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス (3-エチル-3-オキシセタニルメチル) エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス (3-エチル-3-オキシセタニルメチル) エーテル等が挙げられる。これらのオキシセタニル基を有するカチオン開環重合性化合物は、単独で使用しても2種類以上組み合わせて使用しても構わない。

【0013】

次に、本発明で用いられる (B) 成分に関して説明する。(B) 成分は、カルボカチオンを生成する化合物であれば何でも良い。カルボカチオンの生成方法としては、カチオン重合に用いられる酸発生剤、ルイス酸等によりカルボカチオンを生成する化合物や、自らカルボカチオンを生成する化合物であればよいが、好ましくは、ビニル化合物、及び/又は、ビニル化合物にプロトン酸が付加して生成するカルボカチオンを生成しうる構造が挙げられる。更に好ましくは、ビニルエーテル基を有する化合物及び/又はビニルエーテル基にカルボン酸が付加した構造を有する化合物が本発明に供する。

【0014】

ここで、(B) 成分のビニルエーテル基を有する化合物に関して、具体的に例示する。単官能のビニルエーテル基を有する化合物としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ターシャリブチルビニルエーテル、ノルマルオクタデシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル等のアルキル置換ビニルエーテルが挙げられる。

【0015】

また、2-クロロエチルビニルエーテル及び2-クロロエチルビニルエーテルと、アルコールと金属ナトリウム等が反応して得られるアルコラートを4級ブチルアンモニウムアイオダイド等の相間移動触媒を用いて脱塩反応して得られるビニルエーテル類が挙げられる。

【0016】

水酸基を有するビニルエーテルとしては、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエ

チレングリコールモノビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルが挙げられる。特殊な構造を有するビニルエーテル類としては、2, 3-ジヒドロフランの様に分子鎖中に重合性のビニルエーテル基と環状エーテル基を含む化合物も、本発明に供する。

また、多官能のビニルエーテル基を有する化合物としては、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル等が挙げられる。

【0017】

本発明の(B)成分としては、これらのビニルエーテル類をそのまま単独、もしくは、混合して用いる事ができる。この場合、カチオン重合開始剤がエネルギー線により活性化することにより、ビニルエーテル類は、共触媒になる樹脂組成物中の水分と反応し、速やかにカルボカチオンを生成し、開始反応が起こり、カチオン開環重合性官能基を有する化合物の生長反応に移行し、重合が進行する。

【0018】

また、本発明では(B)成分として、ルイス酸等の救電子試薬によりカルボカチオンを生成する化合物も、本発明に供する。すなわち、予め、ビニルエーテル基にカルボン酸が付加させた構造を有する化合物、更に具体的には、カルボン酸の1-アルコキシエチルエステルの構造を有する化合物も本発明の(B)成分に供する。このビニルエーテル基にカルボン酸が付加した構造を有する化合物を得る方法としては、Sadahito Aoshima and Toshinobu Higashimura, *Macromolecules*, 1989, 22, 1009記載の方法や、電子吸引力性の置換基を有するトリフルオロ酢酸の様なカルボン酸の場合、室温でビニルエーテル類と混合するだけで、ビニルエーテル基にカルボン酸が付加した構造を有する化合物を得る事ができる。

【0019】

本発明の(B)成分でビニルエーテル基と付加反応するカルボン酸を例示すると、単官能のカルボン酸としては、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、モノクロロ酢酸、安息香酸、サリチル酸、プロピオン酸、ピバリン酸、酪酸、脂肪酸、ケイヒ酸、ピルビン酸、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。また、2官能性のカルボン酸としては、シュウ酸、酒石酸、リンゴ酸、コハク酸、マロン酸、フタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸等が挙げられる。更に、3官能性のカルボン酸としては、クエン酸、トリメリット酸等が挙げられる。4官能性のカルボン酸としては、ピロメリット酸が挙げられる。また、ポリマー中にカルボン酸を有する物も本発明の(B)成分のビニルエーテル基に付加しうるカルボン酸として用いることが可能である。具体的には(メタ)アクリル酸を共重合成分に含む重合体や、無水マレイン酸をポリオレフィンにグラフトしたマレイン化ポリオレフィン等が挙げられる。

【0020】

これらカルボン酸類は、先に挙げたビニルエーテル類とカルボン酸基に対して、当量比で、ビニルエーテル基過剰で混合し、加熱混合する事により、ビニルエーテル基にカルボン酸が付加し、更に、未反応のビニルエーテルを留去等により分離精製することにより本発明の(B)成分であるビニルエーテル基にカルボン酸が付加した構造を有する化合物を得ることができる。

【0021】

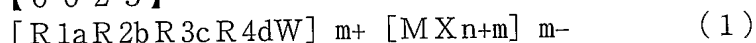
本発明のカチオン重合性樹脂組成物は(A)成分と(B)成分との合計100重量%に対して(B)が0.01~50.0重量%の量で含有されている。好ましくは、0.01~10.0重量%である。この範囲であると、ビニルエーテル類の重合のみの進行、もしくは、カルボカチオンの生成が支配的な反応にならず、しかも、ラジカル重合系同等の十分な硬化性を発現させることができる。

【0022】

(C)成分のカチオン重合開始剤は、活性エネルギー線により、カチオン重合を開始する化合物であれば特に限定はなく、いずれでも使用することができる。(C)成分のカチオン重合開始剤の好ましい例としてオニウム塩を挙げることができる。このオニウム塩は

、光反応し、ルイス酸を放出する化合物である。具体的には下記一般式(1)で表わされるものである。

【0023】



(式中、カチオンはオニウムイオンであり、Wは、S、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl、または、 $N \equiv N$ である。R1、R2、R3、およびR4は同一または異なる有機基であり、a、b、cおよびdはそれぞれ0~3の整数であって、 $(a+b+c+d)$ はWの価数に等しい。Mは、ハロゲン化錯体 $[MX_{n+m}]$ の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例えば、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等である。Xは例えば、F、Cl、Br等のハロゲン原子であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。)、更に好ましくは、ヨードニウム塩である。

【0024】

具体的に例示すると、ジフェニルヨードニウム、4-メトキシジフェニルヨードニウム、ビス(4-メチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム等のオニウムイオンと、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサクロロアンチモネート等の陰イオンとの組み合わせからなる化合物が挙げられる。また、市販のヨードニウム塩としては、CGI552(ユニオンカーバイド社製、商品名)、WPI-113(和光純薬社製、商品名)、2074(ローディア社製、商品名)等が挙げられる。

【0025】

以上のカチオン重合開始剤は、単独で使用しても2種類以上組み合わせて使用しても構わない。また、本発明カチオン重合性樹脂組成物を活性エネルギー線で重合させる場合は、増感剤、光ラジカル開始剤等を添加して用いる事もできる。更に、活性エネルギー線と熱を併用して重合する事も可能である。

【0026】

本発明のカチオン重合性樹脂組成物は、活性エネルギー線にて(C)カチオン重合開始剤が活性化され、光カチオン重合開始物質を発生して、重合が開始する。この活性エネルギー線とは特に限定されるものではないが、例えばマイクロ波、赤外線、可視光、紫外線、X線、 γ 線、電子線等が挙げられ、好ましくはその中でも簡便に使用できる紫外線が使用される。また、上記の紫外線の光源は、特に限定されるものではないが、好ましくは水銀灯、メタルハライドランプが使用される。

本発明の(C)成分は、(A)成分と(B)成分との合計100.0重量部に対して、(C)成分が0.1~10.0重量部で配合される。好ましくは、1.0~5.0重量部が好ましい。この範囲であると十分な硬化性が発現し、実用的用途において耐水性の低下や樹脂の着色が起こらない。

【0027】

本発明の組成物には、必要に応じてその他の樹脂を共重合成分及びブレンド成分として併用することができる。共重合可能な成分としては、他のカチオン開環重合性化合物との併用が可能である。他のカチオン開環重合性化合物としては、先に挙げた環状エーテル、環状サルファイド、環状イミン、環状ジサルファイド、ラクトン、ラクタム、環状ホルマー、環状シロキサン等を有する化合物が挙げられる。

【0028】

皮膚刺激性を問わない用途においては、オキシタン環と同じ環状エーテルであるオキシラン環を有する化合物を用いることができる。オキシラン環を1個有する化合物の具体例としては、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等があり、オキシラン環を2個以上有する化合物としては、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル

、ノボラックグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、トリグリシジルイソシアヌレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート、ポリプロピレンジグリシジルエーテル、ポリブタジエン又はポリスルフィドの両末端ジグリシジルエーテル修飾物等のグリシジルエーテル等が挙げられる。また、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) アジペート等の脂環式エポキシも挙げられる。これらのカチオン開環重合性化合物は、単独で使用しても2種類以上組み合わせて使用しても構わない。

【0029】

他のブレンド成分用の樹脂成分としては、例えば、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、ポリエーテル、ポリエステル、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマー等が挙げられる。これらは、単独でも複数種を組み合わせて使用してもよい。

【0030】

改質剤としては、例えば、重合開始助剤（光増感剤）、老化防止剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、密着付与剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、光ラジカル開始剤等が挙げられる。これらは、1種単独でも複数種を組み合わせて使用してもよい。希釈剤は、塗布性付与又はその向上のために用いることができる。希釈剤としては通常の有機溶剤が用いられる。

【実施例】

【0031】

以下、実施例と比較例により本発明を具体的に説明する。

(硬化性) 100 μ m のフッ素性フィルムをスパーサーとして配したガラス板 (4.5 cm \times 2.0 cm \times 0.1 cm) 上に実施例及び比較例で得られるカチオン重合性樹脂組成物を滴下し、更に、ガラス板 (4.5 cm \times 2.0 cm \times 0.1 cm) を乗せ、評価用サンプルを得た。この評価用サンプルを、メタルハライドランプにて、ガラス板透過光で 1.0 J/cm² 照射し、照射直後に一方のガラス板を剥離し、ガラス板表面硬化度合いを目視評価した。硬化度合いは、硬化しベトつき (タック) の無いものを○、表面のみ硬化したもの、又は表面にベトつき (タック) のあるものを△、全く硬化しなかったものを×とした。

【0032】

(イソブチルビニルエーテル酢酸付加体 [イソブトキシエチルアセテート] の合成) 温度計、攪拌機、精留塔、冷却器、窒素ガス導入管、及び滴下ロートを備えた内容積 2 L (リットル) の四つ口フラスコに、イソブチルビニルエーテル 500.0 g (5.0 モル) を入れ、窒素ガス雰囲気下で、室温で、酢酸 199.7 g (3.3 モル) を滴下ロートから滴下した。その後、60℃に昇温し、3時間反応を続けて反応を終了させた。

【0033】

次に、生成物をカルシウムハイドライド上で蒸留精製 (61℃/20 mmHg) して、この物のガスクロマトグラフィー分析による純度 (面積百分率) は 99.9% で、¹H-NMR で構造を確認し、生成物を得、本発明の (B) 成分として用いた。

[実施例 1] 遮光性の褐色ビンに (A) 一分子鎖中に少なくとも 1 個のカチオン開環重合性官能基を有する化合物として、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン (東亜合成社製、アロンオキセタン OXT-211) 94.0 重量部と (C) カチオン重合開始剤として (tolylcumyl) iodonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate (Rhodia 社製、RHODORSIL PHO TO INITIATOR 2074) 1.6 重量部混合溶解した。この溶解液に (B) ビニルエーテル基を有する化合物として、イソブチルビニルエーテル 6.0 重量部を添加し、更に混合溶解し、本発明、カチオン重合性樹脂組成物を得た。このカチオン重合性樹脂

組成物を前記評価方法に従い評価し、その結果を表3に示す。

〔実施例2〕遮光性の褐色ビンに（A）一分子鎖中に少なくとも1個のカチオン開環重合性官能基を有する化合物として、3-エチル-3フェノキシメチルオキセタン（東亜合成社製、OXT-211）94.0重量部と（C）カチオン重合開始剤として（tolylcumyl）iodonium tetrakis（pentafluorophenyl）borate（Rhodia社製、RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074）1.6重量部混合溶解した。この溶解液に（B）ビニルエーテル基にカルボン酸が付加した構造を有する化合物として、前記方法で合成したイソブトキシエチルアセテート6.0重量部を添加し、更に混合溶解し、本発明、カチオン重合性樹脂組成物を得た。このカチオン重合性樹脂組成物を前記評価方法に従い評価し、その結果を表3に示す。

〔実施例3～10〕表1に示す（A）一分子鎖中に少なくとも1個のカチオン開環重合性官能基を有する化合物、（B）ビニルエーテル基を有する化合物、及び／又は、ビニルエーテル基にカルボン酸が付加した構造を有する化合物、（C）カチオン重合開始剤の種類及び量を変化させた以外は、実施例1又は2と同様に配合し、評価を行い、結果を表3に示す。

〔比較例1〕前記実施例1において（B）ビニルエーテル基を有する化合物及び／又はビニルエーテル基にカルボン酸が付加した構造を有する化合物を含まないカチオン重合性樹脂組成物を得たあと、このカチオン重合性樹脂組成物を実施例1と同様な評価方法に従い評価し、その結果を表3に示す。

〔比較例2〕前記実施例3において（B）ビニルエーテル基を有する化合物及び／又はビニルエーテル基にカルボン酸が付加した構造を有する化合物を含まないカチオン重合性樹脂組成物を得たあと、このカチオン重合性樹脂組成物を実施例3と同様な評価方法に従い評価し、その結果を表3に示す。

〔比較例3〕遮光性の褐色ビンに（A）一分子鎖中に少なくとも1個のカチオン開環重合性官能基を有する化合物として、3-エチル-3フェノキシメチルオキセタン（東亜合成社製、アロンオキセタンOXT-211）94.0重量部とフェニルグリシジルエーテル6.0部と（C）カチオン重合開始剤として（tolylcumyl）iodonium tetrakis（pentafluorophenyl）borate（Rhodia社製、RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074）1.6重量部混合溶解し、カチオン重合性樹脂組成物を得た。このカチオン重合性樹脂組成物を前記評価方法に従い評価し、その結果を表3に示す。

【0034】

【表 1】

	配合原料名	実施例				
		1	2	3	4	5
(A)	3-エチル-3フェノキシメチルオキシタン	94.0	94.0		94.0	99.99
	ビス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル			94.0		
(B)	イソブチルビニルエーテル	6.0		6.0		
	1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル				6.0	
	イソブトキシエチルアセテート		6.0			0.01
(C)	RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6

	配合原料名	実施例				
		6	7	8	9	10
(A)	3-エチル-3フェノキシメチルオキシタン	90.0	50.0	50.0	94.0	94.0
	ビス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル					
(B)	イソブチルビニルエーテル			50.0		
	1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル					
	イソブトキシエチルアセテート	10.0	50.0		6.0	6.0
(C)	RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074	1.6	1.6	1.6	0.5	9.0

【0035】

【表 2】

	配合原料名	比較例		
		1	2	3
(A)	3-エチル-3フェノキシメチルオキセタン	100.0		94.0
	ビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル		100.0	
	フェニルグリシジルエーテル			6.0
(B)	イソブチルビニルエーテル			
	1,4-ブタンジオールジビニルエーテル			
	イソブトキシエチルアセテート			
(C)	RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074	1.6	1.6	1.6

【0036】

【表 3】

評価項目	実施例										比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
硬化性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	△
備 考											液状のまま未硬化	液状のまま未硬化	端面が未硬化

硬化性の差異を明確化するために、実施例 1、実施例 2、比較例 1 に関して、紫外線照射 1 時間後のガラス板をテトラヒドロフラン (THF) に浸漬し、可溶分の分子量を測定した。なお、実施例 2 に関しては THF 不溶分も存在した。測定方法は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いた。GPC は、高速液体クロマトグラフ (昭和電工社製の SYSTEM 11、GPC KF806L×3、溶離液はテトラヒドロフラン) を用いて行い、示唆屈折率計のクロマトグラムを図 1 に示す。実施例 1 及び実施例 2 は、高分子化が明らかに確認され一方、比較例 1 においては高分子体の生成は、僅かであり、単量体である 3-エチル-3フェノキシメチルオキセタンが多量に残っていることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図 1】 図 1 は、実施例 1、2 および比較例 1 の樹脂の GPC クロマトグラムである。

【産業上の利用可能性】

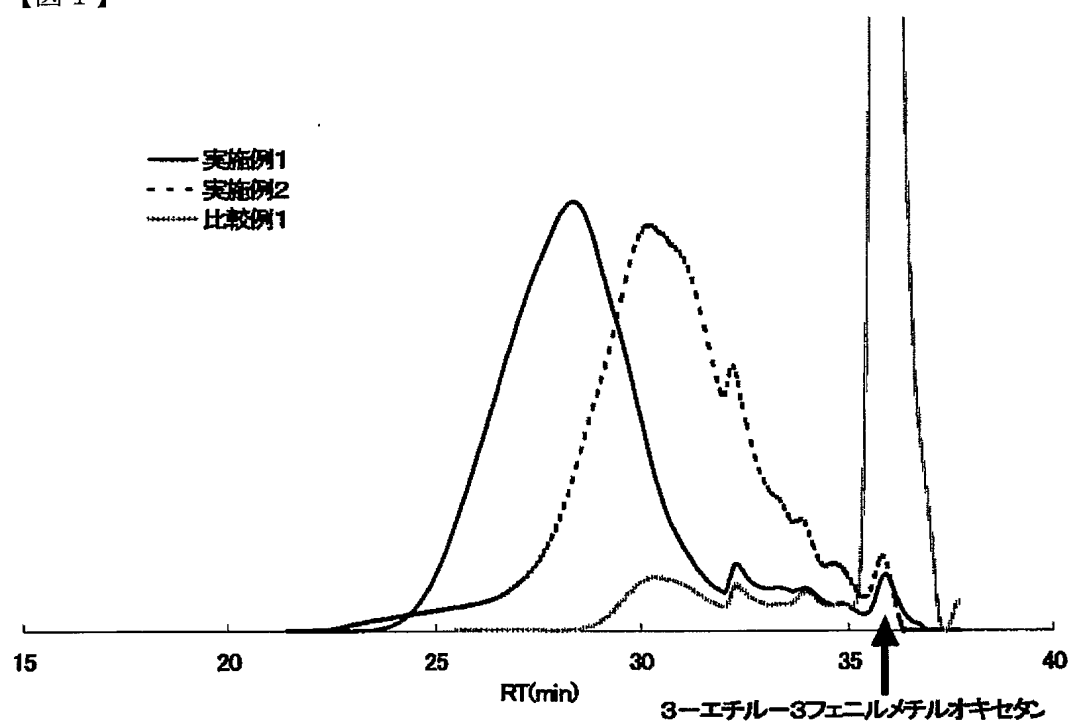
【0038】

本発明は、硬化性が良好なカチオン開環重合性組成物を提供し、本発明のカチオン重合性樹脂組成物を用いて、半導体封止用樹脂、積層板用樹脂、コーティング材、接着剤、イ

ンキ、各種シーリング材等に利用できる。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】

潜在的もしくは、直接カルボカチオンを生成する化合物をカチオン開環重合性化合物の重合系に添加する。すなわち、（A）一分子鎖中に少なくとも 1 個のカチオン開環重合性官能基を有する化合物と、（B）活性エネルギー線でカルボカチオンを生成しうる化合物と、（C）カチオン重合開始剤とを含有することを特徴とするカチオン重合性樹脂組成物である。

【効果】

本発明により、カチオン開環重合性化合物の開始反応について、潜在的もしくは直接カルボカチオンを生成する化合物をカチオン開環重合性化合物の重合系に添加することにより、効率よく、開始反応から生長反応へ移行し、重合活性化が付与される。

【選択図】

図1

特願 2 0 0 3 - 4 2 3 9 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号

氏 名

三井化学株式会社